

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 11 November 1999 (11.11.99)	
International application No.: PCT/JP99/01477	Applicant's or agent's file reference: 99-1008
International filing date: 24 March 1999 (24.03.99)	Priority date: 30 April 1998 (30.04.98)
Applicant: SAITO, Hidetoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

16 April 1999 (16.04.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 99-1008	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 1 4 7 7	国際出願日 (日.月.年) 24.03.99	優先日 (日.月.年) 30.04.98
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(P C T 1 8 条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条(P C T 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2(a) 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

電気、電子又は光学装置用機能性素子、及びその製造方法に関する発明である。機能性素子は、基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物が基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物が特定の加重平均円換算径及び特定の加重平均アスペクト比を有し、そして該針状金属酸化物が基板の上側表面に特定の密度で存在する。その製造方法は、酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて、得られた金属化合物ガスを、該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ該金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱された基板の表面に吹き付けるものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30 B 29/62, H 01 L 27/04, H 01 L 27/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30 B 29/62, H 01 L 27/04, H 01 L 27/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-225382, A (松下電器産業株式会社), 8.9月.1989(08.09.89) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 2-237070, A (オリンパス光学工業株式会社), 19.9月.1990 (19.09.90) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-306200, A (松下電器産業株式会社), 19.11月.1993(19.11.93) (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.06.99

国際調査報告の発送日

29.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十楼 穀



4 G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT REQUEST**

99-1008

Original (for submission) - printed on March 24, 1999 (24.03.1999) Wednesday 14:03:35 PM

<b>0</b>	<b>For receiving Office use only</b>	
<b>0-1</b>	International Application No.	
<b>0-2</b>	International Filing Date	
<b>0-3</b>	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
<b>0-4</b>	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
<b>0-4-1</b>	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.83 (updated 01.03.1999)</b>
<b>0-5</b>	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
<b>0-6</b>	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
<b>0-7</b>	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	<b>99-1008</b>
<b>I</b>	<b>Title of invention</b>	<b>Functional element for use in an electric, an electronic or an optical device and method for producing the same</b>
<b>II</b>	<b>Applicant</b>	
<b>II-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>II-2</b>	Applicant for	<b>all designated States except US</b>
<b>II-4</b>	Name	<b>ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA</b>
<b>II-5</b>	Address:	<b>2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8205 Japan</b>
<b>II-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>II-7</b>	State of residence	<b>JP</b>
<b>III-1</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
<b>III-1-1</b>	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
<b>III-1-2</b>	Applicant for	<b>all designated States</b>
<b>III-1-4</b>	Name (LAST, First)	<b>SAITO, Hidetoshi</b>
<b>III-1-5</b>	Address:	<b>1769-1, Fukazawa-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2135 Japan</b>
<b>III-1-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>III-1-7</b>	State of residence	<b>JP</b>



THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PCT REQUEST

99-1008

Original (for submission) - printed on March 24, 1999 (24.03.1999) Wednesday 14:03:35 PM

III-2	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	SATO, Minoru
III-2-5	Address:	1-11-21, Mitsugoya, Nagaoka-shi, Niigata 940-2111 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
III-3	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	UEDA, Yoshikazu
III-3-5	Address:	Capitol-heights-phrase 105, 4-69-2, Shimoyama, Nagaoka-shi, Niigata 940-2115 Japan
III-3-6	State of nationality	JP
III-3-7	State of residence	JP
III-4	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	KINOSHITA, Hideo
III-4-5	Address:	7416-14, Izumi-cho, Izumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245-0016 Japan
III-4-6	State of nationality	JP
III-4-7	State of residence	JP
IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b>	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	YOSHIOKA, Masashi
IV-1-2	Address:	3rd Floor, Akasaka Habitation Building, 3-5, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-3582-2991
IV-1-4	Facsimile No.	03-3582-3209
V	<b>Designation of States</b>	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

99-1008

Original (for submission) – printed on March 24, 1999 (24.03.1999) Wednesday 14:03:35 PM

<b>V-2</b>	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>DE GB JP US</b>	
<b>V-5</b>	<b>Precautionary Designation Statement</b> In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.		
<b>V-6</b>	<b>Exclusion(s) from precautionary designations</b>	<b>NONE</b>	
<b>VI-1</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-1-1	Filing date	<b>30 April 1998 (30.04.1998)</b>	
VI-1-2	Number	<b>10-134300</b>	
VI-1-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VI-2</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-2-1	Filing date	<b>24 September 1998 (24.09.1998)</b>	
VI-2-2	Number	<b>10-285892</b>	
VI-2-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VII-1</b>	<b>International Searching Authority Chosen</b>	<b>Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)</b>	
<b>VIII</b>	<b>Check list</b>	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	<b>4</b>	-
VIII-2	Description	<b>61</b>	-
VIII-3	Claims	<b>3</b>	-
VIII-4	Abstract	<b>1</b>	<b>99-1008.txt</b>
VIII-5	Drawings	<b>6</b>	-
VIII-7	TOTAL	<b>75</b>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PCT REQUEST

99-1008

Original (for submission) - printed on March 24, 1999 (24.03.1999) Wednesday 14:03:35 PM

	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney	✓	-
VIII-10	Copy of general power of attorney	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-17	Other (specified):	Revenue stamp of transmittal fee for receiving office	-
VIII-17	Other (specified):	Submission of certificate of payment for international fee	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	2(a)	
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
VIII-20	Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	Proceedings of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 1998	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name (LAST, First)	YOSHIOKA, Masashi	

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

## FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	-------------------------------------------------------------------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99-1008	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/01477	International filing date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)	Priority date (day/month/year) 30 April 1998 (30.04.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C30B 29/62, H01L 27/04, 27/10		
Applicant ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16 April 1999 (16.04.99)	Date of completion of this report 30 June 1999 (30.06.1999)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01477

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 99/01477

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Claims 1-13 are novel and involve an inventive step.

The invention as described in Claims 1-13 is not disclosed in the documents cited in the international search report, and does not merely follow plainly or logically from the prior art.

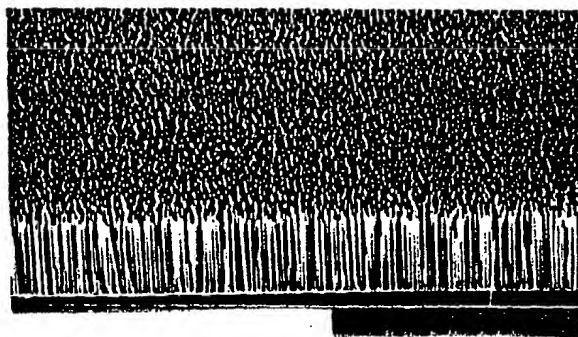
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C30B 29/62, H01L 27/04, 27/10		A1	(11) 国際公開番号 WO99/57345
			(43) 国際公開日 1999年11月11日(11.11.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01477		(22) 国際出願日 1999年3月24日(24.03.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/134300 1998年4月30日(30.04.98) JP 特願平10/285892 1998年9月24日(24.09.98) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2-6 Osaka, (JP)	
(71) 出願人 ; および (72) 発明者 齋藤秀俊(SAITO, Hidetoshi)[JP/JP] 〒940-2135 新潟県長岡市深沢町1769番地1 Niigata, (JP)		(74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤 実(SATO, Minoru)[JP/JP] 〒940-2111 新潟県長岡市三ツ郷屋1-11-21 Niigata, (JP)		(81) 指定国 DE, GB, JP, US	
		添付公開書類 国際調査報告書 不利にならない開示又は発明の新規性の喪失の例外に関する陳述。	

(54)Title: FUNCTIONAL ELEMENT FOR ELECTRIC, ELECTRONIC OR OPTICAL DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称 電気、電子又は光学装置用機能性素子、及びその製造方法



100 μm

(57) Abstract

A functional element for an electric, electronic or optical device comprising a substrate and a plurality of metal oxide needles standing on the upper surface thereof, wherein the metal oxide needles extend upward from the upper surface of the substrate with their central axes being arranged substantially parallel one another, have a specific weighed average diameter in terms of a circle and a specific weighed average aspect ratio, and are present in a specific density on the upper surface of the substrate. The element is manufactured by a method comprising vaporizing a metal compound capable of forming a metal oxide through reacting with a substance having an ability to form an oxide and blowing the resultant gas of the metal compound onto the surface of the substrate which is placed in a reaction region wherein a substance forming an oxide is present and is heated to a temperature higher than that of the gas of the metal compound.

電気、電子又は光学装置用機能性素子、及びその製造方法に関する発明である。機能性素子は、基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物が基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物が特定の加重平均円換算径及び特定の加重平均アスペクト比を有し、そして該針状金属酸化物が基板の上側表面に特定の密度で存在する。その製造方法は、酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて、得られた金属化合物ガスを、該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ該金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱された基板の表面に吹き付けるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LÜ	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MA	モロッコ	TD	チャード
BJ	ベナン	GN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		



## 明 細 書

## 電気、電子又は光学装置用機能性素子、及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、電気、電子又は光学装置用機能性素子に関する。更に詳細には、本発明は、電気、電子又は光学装置用機能性素子であって、基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物が基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物が特定の加重平均円換算径及び特定の加重平均アスペクト比を有し、そして該針状金属酸化物が基板の上側表面に特定の密度で存在する、ことを特徴とする機能性素子に関するものである。本発明は又、この機能性素子の製造方法に関する。本発明の電気、電子又は光学装置用機能性素子は、基板上にある金属酸化物の表面積が非常に大きいにもかかわらず厚みを小さくすることができるという優れた特徴を有し、各種電気、電子又は光学装置用部品として非常に優れた性能を発揮する。

## 従来技術

金属酸化物は、金属酸化物の持つ様々な機能を生かして種々の用途に使用されている。例えば、強誘電体機能を生かしてセラミックコンデンサー、抵抗機能を生かしてガスセンサ

一、磁性体機能を生かして磁気テープあるいは磁気ヘッド等、様々な電気・電子部品として使用されている。また最近では、光導波路機能を生かして光スイッチ、光発振機能を生かして紫外光レーザー発振素子等として、光学部品への応用も検討されつつある。

これらの用途に使用する場合、金属酸化物の形状はフラットな面を持つ形状が一般的である。例えば、セラミックコンデンサーでは、強誘電体機能を持つ金属酸化物（例えば、チタン酸バリウム）が平面電極の間にサンドイッチされた積層品の形で使用されている。また、磁気テープでは、高分子フィルム上に金属酸化物（例えば、酸化クロム）膜が形成された形で使用されている。しかしながら、これらの用途に使用する場合、用途によっては、金属酸化物の表面積を大きくできれば、性能を大幅にアップできる場合がある。例えば、上記のコンデンサーの場合、その最も重要な性能は静電容量である。静電容量が高い方が性能は優れるが、静電容量は、金属酸化物の表面積に比例し、厚みに反比例する。即ち、金属酸化物の表面積が大きければ大きいほど静電容量は高くなり、また、金属酸化物の厚みが薄ければ薄い程静電容量は高くなる。この為、現状のコンデンサーは、電極と金属酸化物を約100層近く積層させたものが商品として主流となっている。即ち、層を多くすることによって金属酸化物の表面積を大きくし、そして、電極と金属酸化物の厚みを可能な限り薄くす

ることによって、高静電容量のコンデンサーとしているのである。しかし、電極と金属酸化物を何層にも積層することによって多層化することは、生産性・経済性の面で非常に不利である。

そこで、例えば、一層のみからなる金属酸化物でも、同じ厚みで現在使用されている多層からなるコンデンサーと同等あるいはそれ以上の表面積にする、即ち、高静電容量とすることができれば、多層化するよりも生産性・経済性が向上するばかりでなく、より高静電容量のコンデンサーとすることも可能となる。金属酸化物を、表面積を大きくしても厚みを小さくすることができる構造とすることにより、上述のコンデンサーの例の如く、現在使用されている種々の用途において、改良された電気・電子部品や光学部品とすることができ、更に新しい商品展開が可能な部品とすることもできる。

金属酸化物の表面積を大きくする方法としては、針状金属酸化物のウィスカーを形成することが知られている。例えば、日本国特開昭50-6597号には、亜鉛及び亜鉛よりも沸点の高い金属からなる亜鉛合金又はその混合物を、酸素を含有する雰囲気下において加熱し、基板上に針状酸化亜鉛のウィスカーを生成せしめることを特徴とする酸化亜鉛ウィスカーの製造方法が開示されている。しかし、この酸化亜鉛ウィスカーを製造する目的は、生成したウィスカーを基板から切り離して、切り離したウィスカー自体を樹脂あるいはセラミ

ックス等の強度アップを計るための補強剤や半導体として使用するものであって、基板とその表面に形成されたウィスカーからなる構造体を電機・電子部品あるいは光学部品として使用することは開示されていない。

また、基板上に形成したZnOのナノ結晶を紫外光レーザー発振素子として用いるという報告もある〔固体物理、vol. 33、No. 1、p.59～64（1998）〕。しかし、基板上に形成されたこのZnOのナノ結晶は、高さが5nmで円換算径が100nm、即ち、断面の円換算径に対する長さの比（長さ／断面の円換算径）が0.05と非常に小さいものであり、小さい厚みで表面積を大きくすることには限界がある。

#### 発明の概要

このような状況下、本発明者等は、電気、電子又は光学部品としての用途を指向し、基板とその表面に形成された金属酸化物からなり、該金属酸化物の表面積が大きく厚みが小さいという有利な構造を有する機能性素子を開発すべく鋭意検討を行った。その結果、驚くべきことに、基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物が0.01～10,000 $\mu$ mの加重平均円換算径、及び0.1以上の加重平均アスペクト比を有し、且つ該針状金

属酸化物が該基板の上側表面の $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の単位面積当たり $0.01 \sim 10,000$ 個の密度で存在する、ことを特徴とする機能性素子が、金属酸化物の厚みが非常に小さいにもかかわらず、表面積が極めて大きいという優れた特徴を有することを見出した。また、本発明者等は、このような特徴を有する機能性素子は、例えば低電圧で電子を放出できる省エネ型の電子放出素子や高容量のコンデンサー素子、高密度メモリー素子、高感度センサー素子等の電気又は電子装置用素子や、レーザー発振素子、特に紫外光等低波長のレーザー発振素子、高集積光スイッチ素子等の光学装置用素子等へ有利に応用することができることを見出した。この知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

従って、本発明の1つの目的は、基板とその表面に形成された金属酸化物からなり、該金属酸化物の表面積が非常に大きいにもかかわらず厚みが小さいという優れた特徴を有し、各種電気、電子又は光学装置用部品として非常に優れた性能を発揮する電気、電子又は光学装置用機能性素子を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の電気、電子又は光学装置用機能性素子を効果的且つ効率的に製造するための製造方法を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範

囲、から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の機能性素子を製造するために好ましく用いられる製造設備の一例を示す概略図であり；

図 2 (a) 及び図 2 (b) は、実施例 1 で得られた機能性素子を斜め上から観察した走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) 写真で、図 2 (a) と図 2 (b) は倍率が異なり；

図 3 は、実施例 2 で得られた機能性素子を真上から観察した SEM 写真であり；

図 4 は、実施例 3 で得られた機能性素子を真上から観察した SEM 写真であり；

図 5 は、実施例 4 で得られた機能性素子を斜め上から観察した SEM 写真であり；

図 6 は、実施例 5 で得られた機能性素子を斜め上から観察した SEM 写真であり；

図 7 は、実施例 6 で得られた機能性素子を斜め上から観察した SEM 写真であり；そして

図 8 は、実施例 6 で得られた機能性素子 (図 7 に示す) を含む回路装置 (circuit device) の垂直断面図である。

(符号の説明)

1 基板 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

- 2 針状金属酸化物 (ZnO)
- 3 スパッタリングにより形成したニッケル (Ni) 電極
- 4、8 銅板
- 5 絶縁フィルム
- 6 シリコン (Si) 板
- 7 導電ペースト

#### 発明の詳細な説明

本発明の一つの態様によれば、電気、電子又は光学装置用機能性素子であって、

基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物は  $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$  の加重平均円換算径を有し、該加重平均円換算径は該針状金属酸化物の断面の面積と等しい面積を有する円の加重平均径として定義され、該断面は該針状金属酸化物の長さの  $1/2$  に位置する中央部分において該針状金属酸化物の中心軸に対して直角な面に沿って得た断面であり、

該針状金属酸化物は  $0.1$  以上の加重平均アスペクト比を有し、加重平均アスペクト比は、該針状金属酸化物の上記加重平均円換算径に対する加重平均長さの比として定義され、

該針状金属酸化物は該基板の上側表面の  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

mを有する単位面積当たり0.01～10,000個の密度で存在する、ことを特徴とする機能性素子が提供される。

本発明の他の一つの態様によれば、電気、電子又は光学装置用機能性素子を製造する方法であって、

(a) 揮発性又は昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して該金属化合物に対応する金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて、金属化合物ガスを得、

(b) 得られた金属化合物ガスを、該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ該金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱された基板、の表面に吹き付けて、該酸化物形成物質の存在下に該基板の表面を該金属化合物ガスに接触させ、その際に上記接触を該基板の表面に複数の針状金属酸化物を成長させそして本発明の機能性素子を形成するのに十分な時間おこなう、ことを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. 電気、電子又は光学装置用機能性素子であって、

基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向か



って延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物は  $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$  の加重平均円換算径を有し、該加重平均円換算径は該針状金属酸化物の断面の面積と等しい面積を有する円の加重平均径として定義され、該断面は該針状金属酸化物の長さの  $1/2$  に位置する中央部分において該針状金属酸化物の中心軸に対して直角な面に沿って得た断面であり、

該針状金属酸化物は  $0.1$  以上の加重平均アスペクト比を有し、加重平均アスペクト比は、該針状金属酸化物の上記加重平均円換算径に対する加重平均長さの比として定義され、

該針状金属酸化物は該基板の上側表面の  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  を有する単位面積当たり  $0.01 \sim 10,000$  個の密度で存在する、ことを特徴とする機能性素子。

2. 該針状金属酸化物が、有機物質、無機物質及び金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を用いて互いに保持されている、前項1に記載の機能性素子。

3. 電気又は電子装置用電子放出素子である、前項1に記載の機能性素子。

4. 電気又は電子装置用コンデンサー素子である、前項1に記載の機能性素子。

5. 電気又は電子装置用メモリー素子である、前項1に記載の機能性素子。

6. 電気又は電子装置用センサー素子である、前項1に記載の機能性素子。

7. 光学装置用レーザー発振素子である、前項1に記載の機能性素子。

8. 光学装置用光スイッチ素子である、前項1に記載の機能性素子。

9. 電気、電子又は光学装置用機能性素子を製造する方法であって、

(a) 揮発性又は昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して該金属化合物に対応する金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて、金属化合物ガスを得、

(b) 得られた金属化合物ガスを、該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ該金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱された基板、の表面に吹き付けて、該酸化物形成物質の存在下に該基板の表面を該金属化合物ガスに接触させ、

## 1 1

その際に上記接触を、該基板の表面に複数の針状金属酸化物を成長させそして前項 1 に記載の機能性素子を形成するのに十分な時間おこなう、ことを特徴とする方法。

1 0 . 工程 ( b ) において、該金属化合物ガスをキャリアーガスとともに吹き付ける、前項 9 に記載の方法。

1 1 . 該反応帯域が大気圧下の空気を含有する、前項 9 に記載の方法。

1 2 . 該金属化合物の金属分が、水素、ホウ素、炭素、窒素、リン及び砒素を除いた、周期律表の 1 ～ 1 5 族の元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素からなる、前項 9 に記載の方法。

1 3 . 該金属化合物の金属分が、亜鉛、ケイ素、アルミニウム、錫、チタン、ジルコニウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素からなる、前項 9 に記載の方法。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の電気、電子又は光学装置用機能性素子について説明する。

本発明の電気、電子又は光学装置用機能性素子は、基板と、

## 1 2

その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物（即ち、金属酸化物ウィスカー）とを包含し、上記針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列している構造を有する。但し、この針状金属酸化物は、山形の隆起した形状、棒状あるいは角柱状等の形状の金属酸化物であってもよい。針状金属酸化物の太さは、断面の加重平均円換算径が  $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$  であることが好ましい。更に、好ましくは  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  である。ここでいう加重平均円換算径とは、例えば画像解析を始めとする従来公知の方法で断面積を計算し、得られた面積を円周率  $\pi$  で除したものの平方根の2倍の値で表されるものであり、針状金属酸化物の断面の面積と等しい面積を有する円の加重平均径として定義される。なお、上記断面とは、針状金属酸化物の長さの  $1/2$  に位置する中央部分において、針状金属酸化物の中心軸に対して直面な面に沿って得た断面である。加重平均円換算径が  $0.01 \mu\text{m}$  未満の場合、成長した針状金属酸化物を安定して得ることが困難であり、 $10,000 \mu\text{m}$  を越えた場合、針状金属酸化物による表面積増加の効果が乏しく好ましくない。

上記の加重平均円換算径に対する加重平均長さの比（長さ／断面の円換算径）、即ち、加重平均アスペクト比（以下、屢々単に“アスペクト比”と称す）は  $0.1$  以上、好ましく

は0.5以上、更に好ましくは1.0以上である。アスペクト比が0.1より小さいと針状金属酸化物による表面積増加の効果が現れない。アスペクト比は、好ましくは100,000以下、更に好ましくは10,000以下、特に好ましくは1,000以下である。

針状金属酸化物の加重平均長さは、使用する用途によって異なり特に限定はないが、一般には、0.1～10,000  $\mu\text{m}$ が好ましく、又、1～1,000  $\mu\text{m}$ がより好ましい。針状金属酸化物の長さが0.1  $\mu\text{m}$ 未満の場合、針状金属酸化物の表面積増加の効果が乏しく、10,000  $\mu\text{m}$ を越えた場合、機能性素子の強度保持が困難となる。しかしながら、長さが10,000  $\mu\text{m}$ を超える場合でも、後述するように、針状金属酸化物を有機物質や無機物質等で互いに保持することにより十分な強度保持が可能である。

なお、本発明において、針状金属酸化物の加重平均円換算径、加重平均長さ、及び加重平均アスペクト比は、以下の方法によるSEM観察によって求める。まず、機能性素子のサンプルを、その上側表面の中心部を通り且つ針状金属酸化物の長手方向と平行に延びる平面に沿って切断して断面を得る。得られた断面（1つ）について、上記の中心部を起点にして、針状金属酸化物の長手方向に直角な方向に左右それぞれ100  $\mu\text{m}$ ずつの範囲（合計200  $\mu\text{m}$ の範囲）をSEMで観察し、その範囲内で断面側から観察可能な複数の針状金属酸化物の

うち、断面側から針状金属酸化物のそれぞれの側面全体の完全な観察（他の針状金属酸化物によって視界が遮られない観察）が可能な針状金属酸化物のみについて、加重平均円換算径と加重平均長さを求める。加重平均アスペクト比は、加重平均円換算径に対する加重平均長さの比として定義される。

針状金属酸化物の形状としては、アスペクト比が0.1以上である限りは特に限定されない。その形状としては、例えば、棒状の場合、根元部分から先端部分まで径が変わらないもの、根元部分から先端部方向にある距離まで径が変わらないもの、根元部分の径が小さく、先端部に行くにつれ一度径が大きくなった後、再度径が少しずつ減少していくもの、根元部分から先端部に行くにつれ径が少しずつ減少していくもの、先端近くのある距離から角錐または角錐台や円錐または円錐台や半球のような形状を取っているもの等がある。更に、角柱状の場合、具体的な形状は結晶構造により異なるが、金属酸化物が酸化亜鉛の場合は六角柱、酸化アルミニウムの場合は四角柱あるいは六角柱、酸化チタンの場合は四角柱となることが多い。また、それ以外の多角形を断面の形状に持つ角柱もある。

針状金属酸化物の先端の形状は、特に限定されないが、先端の形状が面である場合は、先端部の形状は、例えば円錐台や、角錐台となる。先端の形状が線である場合は、先端部の形状は、例えば山の稜線のように、2つ以上の平面からなり、

隣り合う平面が一つの辺でつながった形状をとる。先端の形状が点である場合は、先端部の形状は、例えば円錐や、角錐となる。先端の形状の好ましい形状は、使用する用途によって決まる。例えば、本発明の機能性素子を電子放出素子として使用する場合、針状金属酸化物の先端が尖っている方が電子を放出し易い。雷が避雷針（先端が尖っている）に落下することは一般に良く知られた現象であるが、逆に、物体に電圧をかけて電子を放出する際にもその先端が尖っている、即ち円錐状になっている方がはるかに電子を放出し易いことを本発明者等は確認した。

本発明の機能性素子においては、針状金属酸化物の各中心軸（結晶の場合は長手方向の結晶軸）が互いに実質的に平行に配列することが必須であり、また、長さが揃っていることが好ましい。例えば、本発明の機能性素子を電子放出素子として使用した電気又は電子装置用部品の場合、各中心軸が互いに平行である方が電子放出能が高い。何故なら、平行でないと高さが一定しないからである。高さが一定しない場合、高さの低いものは電子を放出せず、高さの高いもののみその先端から電子を放出することになる。よって、中心軸が互いに平行に配列した針状金属酸化物の方が電子放出に機能する先端の数が多いことになり、電子放出能力が必然的に高くなる。更に、針状金属酸化物の形状が角柱状の場合、角柱の中で向かい合った面同志が互いに平行な部分を持つものが好ま

しい。例えば、本発明の機能性素子をレーザー発振素子として使用した電気又は電子装置用部品の場合、角柱の中で向かい合った面同士が互いに平行である方がレーザー発振機能が高い。

機能性素子に用いられる基板の材質としては、例えば、酸化アルミニウムのような金属酸化物単結晶、半導体単結晶、セラミック、シリコン、Fe、Ni等の金属、ガラス、プラスチック等を挙げることができる。基板の厚みは特に限定はないが、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 100\text{mm}$ の範囲である。これらの材質の市販品の材料を購入し、カットし、所望により二次加工を施す等して、本発明の機能性素子の基板として用いることができる。基板の形状やサイズについては、その表面が針状金属酸化物を成長させるのに適した実質的な平面部分を有するに限りは特に限定はなく、板状、直方体、角柱、三角柱等、様々な形状の基板を用いることができる。なお、基板のサイズは機能性素子の用途により大きく異なり、所望のいかなるサイズも用いることができる。(例えば、サイズに関わる値が数十メートルのオーダーの場合もあるし、ミリメートルのオーダーの場合もある。)

本発明の機能性素子において、針状金属酸化物が基板上に存在する密度は、基板の上側表面の $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ を有する単位面積当たり $0.01 \sim 10,000$ 個であり、 $0.1 \sim 10,000$ 個であることが好ましく、更に $1 \sim 10,0$



00個であることがより好ましい。密度が0.01個未満である場合は、針状金属酸化物の表面積増加の効果が乏しく好ましくない。基板上に存在する針状金属酸化物の表面積を大きくする為には、その密度を大きくすればする程好ましいが、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の単位面積当たり10,000個を超えると、結果的に1個1個の針状金属酸化物の太さを減少せざるを得ず、この針状金属酸化物の強度が実用領域を外れ好ましくない。

本発明の機能性素子における針状金属酸化物は、水素（1族）、ホウ素（13族）、炭素（14族）、窒素（15族）、リン（15族）及び砒素（15族）を除いた、周期律表の1～15族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物が好ましい。具体的な金属種としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sc、Y、La、Th、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等を少なくとも一成分とするものであり、これらのなかでも、好ましくはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、

Pb、Sb、Bi、Sc、Y、La、Ce、Th、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hgを少なくとも一成分とするものであり、さらに好ましくは、Li、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Si、Sn、Pb、Th、Y、Ce、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、Cdを少なくとも一成分とするものである。中でも、Si、Al、Sn、Ti、Zr、Pb、Znを少なくとも一成分とした場合、特に本発明の機能性素子が電気、電子又は光学部品装置用機能性素子に適するので好ましい。これらの金属は単独でも使用できるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、チタン酸バリウム、SrTiO<sub>3</sub>、PZT、YBCO、YSZ、YAG、ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>) (即ち、indium tin oxide) 等が挙げられる。また、アルカリ金属と他の金属を組み合わせ使用することもできる。例えば、Ta、Nbとアルカリ金属等を組み合わせたLiNiO<sub>3</sub>、KTaO<sub>3</sub>、NbLiO<sub>3</sub>のような複合酸化物を形成させて使用することもできる。

本発明の機能性素子における針状金属酸化物は、基本的には結晶質、非晶質を問わないが、結晶質であることがより好ましい。結晶質は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。特に好ましくは、単結晶である。

また、二種類以上の金属酸化物を用いる場合、金属酸化物は混合されて一層になっていても、組成の異なる金属酸化物の層が積層されていてもよい。

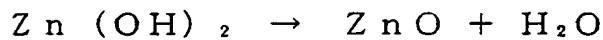
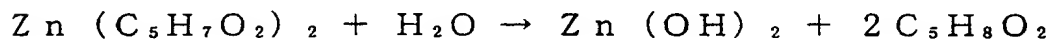
本発明の機能性素子は、基本的には基板と、その上側表面から上方に延びる複数の針状金属酸化物とからなるが、製造方法によっては、この基板と針状金属酸化物との間に平面状の金属酸化物膜が形成される。即ち、基板の表面上にまず金属酸化物の膜が形成され、その上に成長した針状金属酸化物が形成される構造となることもある。本発明の機能性素子はこのような構造を有するものであってもよい。

次に、本発明の電気、電子又は光学装置用機能性素子を製造するための好ましい製造方法について説明する。

本発明の機能性素子は、針状金属酸化物の原料である金属化合物を気化し、得られた金属化合物ガスを酸化物形成物質の存在下に基板と接触させることにより製造することができる。即ち、本発明の機能性素子は、揮発性又は昇華性を有し、且つ、酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成すること

## 20

が可能な金属化合物を気化させ、得られた金属化合物ガスをノズル等により基板の表面に吹き付けて、上記酸化物形成物質の存在下に基板の表面を金属化合物ガスに接触させることにより、基板の表面に複数の金属酸化物を成長させることによって製造することができる。尚、本発明において酸化物形成物質とは、針状金属酸化物の原料となる金属化合物と反応して最終的に酸化物を形成することができる物質であって、金属化合物と最初に反応する物質を意味する。例えば、金属化合物として亜鉛アセチルアセトネート  $[Zn(C_5H_7O_2)_2]$  を用いた場合、 $Zn(C_5H_7O_2)_2$  は水 ( $H_2O$ ) と反応して下記式のような２段階の反応によると推定される経路を経て、最終的に酸化物 ( $ZnO$ ) を形成することができる。よって、本発明において、水は酸化物形成物質の１例である。



複数の金属酸化物を基板の表面から成長させる為には、金属化合物ガスを基板表面に吹き付ける際に、基板が、酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱されていることが必要である。この

際、上記反応帯域は、大気圧下の空気を含有することが好ましく、また、窒素ガス等の不活性ガスよりなるキャリアーガスとともに金属化合物ガスを基板の表面に吹き付けることが好ましい。また、基板の表面と金属化合物ガスとの接触は、該基板の表面に複数の針状金属酸化物を成長させ、そして本発明の機能性素子、即ち、基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物が  $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$  の加重平均円換算径、及び  $0.1$  以上の加重平均アスペクト比を有し、該針状金属酸化物が該基板の上側表面の  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  の単位面積当たり  $0.01 \sim 10,000$  個の密度で存在する機能性素子を形成するのに十分な時間おこなうことが必要である。

本発明の機能性素子の製造方法を工業的に実施する場合は、基板の置かれた反応帯域が空気を含み、気化した金属化合物が反応帯域の空気中に含まれる酸化物形成物質、例えば酸素、水、アンモニア等と反応し、基板から針状金属酸化物を成長させることが経済性も高く、且つ技術的にも容易であり好ましい。更に、反応帯域が常圧、即ち大気圧雰囲気であることが、大きな設備投資が必要ないのでより好ましい。本発明者等はこの大気圧の空気雰囲気で行う製造方法を「大気圧開放型 CVD」と称している。一般に CVD 法 (chemical vapor

deposition)により基板表面に金属酸化物の結晶を形成させる方法は知られている。しかしながら、従来のCVDは真空下で実施することが一般的である。この真空下で実施する方法においては、基板上に金属化合物ガスを吹き付けても、基板の表面に存在する金属化合物ガスの濃度が真空下であることにより極端に低い為、例えば、金属酸化物を成長させる場合、結晶や非結晶が成長して針状の構造となるには非常に長時間を要し、また、従来そのような試みはなされていない。本発明者等は、「大気圧開放型CVD」によると、大気圧であるが故に基板上に高濃度で金属化合物を吹き付けることができる為、金属酸化物の成長速度が早く、針状金属酸化物が得られることを見出した。さらに本発明者等は、基板の上側表面から上方に向かって延び、かつ各中心軸が互いに実質的に平行して配列した針状金属酸化物を基板上に高密度に形成するための好ましい条件を検討した結果、金属化合物ガスの温度、基板上に吹き付ける金属化合物ガスの濃度、吹き付けるスピード、基板の温度等の条件を適宜調節することによって、本発明の機能性素子が容易に得られることを見出した。

上述したように、日本国特開昭50-6597号には、亜鉛及び亜鉛よりも沸点の高い金属からなる亜鉛合金又はその混合物を、酸素を含有する雰囲気下において加熱し、基板上に針状酸化亜鉛のウィスカーを生成せしめることを特徴とする酸化亜鉛ウィスカーの製造方法が開示されている。この製

造方法は明確には記載されていないが、大気圧下で金属酸化物を基板（装置壁面）に形成させている。しかし、この公報の技術は、得られるウィスカーを基板（装置壁面）から切り取って、樹脂あるいはセラミックスの補強剤として使用するために提供するものに過ぎず、基板とその表面に形成された針状金属酸化物からなる構造体を電気、電子又は光学装置用機能性素子として使用するような技術思想は全くない。

上記のように、本発明の機能性素子を製造する際に針状酸化物を形成するための原料として用いる金属化合物は、揮発性又は昇華性を有し、上記の酸化物形成物質、例えば、大気中に含まれる酸素、水等と反応して上記金属化合物に対応する金属酸化物を形成することが可能な金属化合物である。また、本発明において、この金属化合物には金属単体も含まれる。更に、基板が置かれた、上記酸化物形成物質を含んだ反応帯域に、例えば、オゾン等の通常大気中に存在しない物質を供給・存在させ、これらと反応して酸化物を形成する金属化合物を用いても良い。

このような金属化合物として、例えば、金属または金属類似元素の原子に、アルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類、金属または金属類似元素の原子にアセチルアセトン、エチレンジアミン、ピペリジン、ピピラジン、シクロヘキサレンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）

、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペントンジアミン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ポルフィリン、チオ尿素などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の錯体、配位子としてカルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ruなどの各種金属カルボニル、更に、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクロペンタジエニル基をはじめとするジエニル基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエニル基をはじめとするトリエニル基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の金属化合物、ハロゲン化金属化合物を使用することができる。また、金属錯体も使用することができる。この中でも、金属アセチルアセトナート化合物、金属アルコキシド化合物等がより好ましく用いることができる。

本発明の製造方法において金属化合物として用いることのできる錯体の例としては、金属に $\beta$ -ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2



種以上結合した化合物を挙げることができる。

---

本発明の製造方法において金属化合物として用いることのできる錯体の配位子となる化合物の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エチレンテトラミン、ピペリジン、シクロヘキサレンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス(グアニド)、エチレンビス(サリチルアミン)、テトラエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、酒石酸、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジアミン、サリチルアルデヒド、カテコール、ポルフィリン、チオ尿素、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリン、 $\beta$ -アミノエチルメルカプタン、ビスアセチルアセトンエチレンジイミン、エリオクロムブラックT、オキシシン、キナリン酸サリチルアルドキシム、ピコリン酸、グリシン、ジメチルグリオキシマト、ジメチルグリオキシム、 $\alpha$ -ベンゾインオキシム、N, N'-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、3-{(2-アミノエチル)アミノ}-1-プロパノール、3-(アミノエチルイミノ)-2-ブタンオキシム、アラニン、N, N'-ビス(2-アミノベンジリデン)エチレンジアミン、 $\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -メチルマロン酸、2-{(3-アミノプロピル)アミノ}エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1, 3, 5-ヘキサントリオン、5, 5'-(1, 2-エタンジイルジニトリロ)

ビス (1-フェニル-1, 3-ヘキサンジオン)、1, 3-  
 ビス {ビス [2-(1-エチルベンズイミダゾリル)メチル]  
 アミノ} - 2-プロパノール、1, 2-ビス (ピリジン- $\alpha$ -  
 アルジミノ) エタン、1, 3-ビス {ビス (2-ピリジル  
 エチル) アミノメチル} ベンゼン、1, 3-ビス {ビス (2-  
 ピリジルエチル) アミノメチル} フェノール、2, 2'-  
 ビピペリジン、2, 6-ビス {ビス (2-ピリジルメチル)  
 アミノメチル} - 4-メチルフェノール、2, 2'-ビピリ  
 ジン、2, 2'-ビピラジン、ヒドロトリス (1-ピラゾリ  
 ル) ホウ酸イオン、カテコール、1, 2-シクロヘキサンジ  
 アミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカン、3,  
 4:9, 10-ジベンゾ-1, 5, 8, 12-テトラアザシ  
 クロテトラデカン-1, 11-ジエン、2, 6-ジアセチル  
 ピリジンジオキシム、ジベンジルスルフィド、N-{2-  
 (ジエチルアミノ) エチル} - 3-アミノ-1-プロパノ-  
 ール、o-フェニレンビス (ジメチルホスフィン)、2-{2-  
 (ジメチルアミノ) エチルチオ} エタノール、4, 4'-  
 ジメチル-2, 2'-ビピリジン、N, N'-ジメチル-1,  
 2-シクロヘキサンジアミン、ジメチルグリオキシム、1,  
 2-ビス (ジメチルホスフィノ) エタン、1, 3-ビス (ジ  
 アセチルモノオキシムイミノ) プロパン、3, 3'-トリメ  
 チレンジニトロビス (2-ブタンオキシム) 1, 5-ジアミ  
 ノ-3-ペンタノールジピバロイルメタン、1, 2-ビス

(ジフェニルホスフィノ) エタン、ジエチルジチオカルバミン酸イオン、N, N' -ビス {2 - (N, N' -ジエチルアミノエチル) アミノエチル} オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 5 - アザヘプト - 4 - エン - 2 - オン、2 - アミノエタノール、N, N' - エチレンビス (3 - カルボキシサリチリデンアミン)、1, 3 - ビス (3 - ホルミル - 5 - メチルサリチリデンアミノ) プロパン、3 - グリシルアミノ - 1 - プロパノール、グリシルグリシン、N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヒスチジン、5, 26 : 13, 18 - ジイミノ - 7, 11 : 20, 24 - ジニトロジベンゾ [c, n] - 1, 6, 12, 17 - テトラアザシクロドコシン、2, 6 - ビス {N - (2 - ヒドロキシフェニル) イミノメチル} - 4 - メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 14 - ヘキサメチル - 1, 4, 8, 11 - テトラアザシクロテトラデカン - N, N'' - ジ酢酸、1, 2 - ジメチルイミダゾール、3, 3' - エチレンビス (イミノメチリデン) - ジ - 2, 4 - ペンタンジオン、N, N' - ビス (5 - アミノ - 3 - ヒドロキシペンチル) マロンアミド、メチオニン、2 - ヒドロキシ - 6 - メチルピリジン、メチルイミノジ酢酸、1, 1 - ジシアノエチレン - 2, 2 - ジチオール、1, 8 - ナフチリジン、3 - (2 - ヒドロキシエチルイミノ) - 2 - ブタノンオキシム、2, 3, 7, 8, 12,

13, 17, 18-オクタエチルポルフィリン、2, 3, 7,  
 8, 12, 13, 17, 18-オクタメチルポルフィリン、  
 シュウ酸、オキサミド、2-ピリジルアルドキシム、3-  
 {2-(2-ピリジル)エチルアミノ}-1-プロパノール、  
 3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、  
 2-ピコリルアミン、3-(2-ピリジルメチルイミノ)-  
 2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、3-n-  
 プロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、プロリン、2, 4-  
 ペンタンジアミン、ピリジン、N, N'-ジピリドキシリ  
 デンエチレンジアミン、N-ピリドキシリデングリシン、ピ  
 リジン-2-チオール、1, 5-ビス(サリチリデンアミノ)  
 -3-ペンタノール、サリチルアルデヒド、N-サリチリデ  
 ンメチルアミン、サリチル酸、N-(サリチリデン)-N'-  
 -(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、  
 サリチリデンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-  
 ビフェニリレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2  
 -メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミ  
 ン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘプタ  
 ンジアミン、N, N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、  
 N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキシム、N, N'-  
 ジサリチリデン-o-フェニレンジアミン、N, N'-ジ  
 サリチリデントリメチレンジアミン、3-サリチリデンアミ  
 ノ-1-プロパノール、テトラベンゾ[b, f, j, n]-

1, 5, 9, 13-テトラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ [b, i] -1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、トリス (2-ベンズイミダゾリルメチル) アミン、6, 7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジシクロヘプタ [b, j] -1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデセン、4, 6, 6-トリメチル-3, 7-ジアザノン-3-エン-1, 9-ジオール、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル) アミン、2, 2' : 6', 2"-テルピリジン、5, 7, 7, 12, 14, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、テトラヒドロフラン、トリス (2-ピリジルメチル) アミン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) オキサミド、N, N, N', N'-テトラキス (2-ピリジルメチル) エチレンジアミン、a l l - c i s - 5, 10, 15, 20-テトラキス {2- (2, 2'-ジメチルプロピオンアミド) フェニル} ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン、1, 4, 7-トリス (2-ピリジルメチル) -1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒドロトリス (1-ピラゾリル) ボレイト、3, 3' 4-トリメチルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ酢酸、3, 3' 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、5, 10, 15, 20-テトラキス (p-トリルボ

ルフィリン)などを挙げることができる。

上記したように、本発明の機能性素子の針状金属酸化物は、基板の上側表面から上方に向って延びまたその各中心軸が互いに実質的に平行に配列していることが必要である。この針状金属酸化物の各中心軸の平行性は、X線ロックング曲線法によって測定することが出来るが、この測定法で測定して針状金属酸化物が延びている方向のゆらぎ(基板の表面に対して直角な方向を基準にしたかたむき)の角度が10度以内、更に好ましくは5度以内であることが好ましい。このゆらぎは、本発明の機能性素子に用いられる基板によって決定される場合が多い。基板としてシリコンを含む金属、金属酸化物、及びZnTe、GaP、GaAs、InP等の半導体単結晶を用いると、中心軸の平行性のゆらぎが小さくより好ましい。単結晶種を選ぶ一つの要因として、形成される針状金属酸化物が結晶となる場合の金属酸化物結晶種の格子定数と基板として用いられる単結晶種の格子定数が近いことが好ましい。格子定数は広角X線回折法等従来公知の方法で測定できる。この値は形成される金属酸化物結晶種が基板に接する面の格子定数/基板として用いられる単結晶種が形成される金属酸化物結晶種と接する面の格子定数で表される比が0.8~1.2であることが好ましく、0.9~1.1であることがさらに好ましく、0.95~1.05であることが特に好ましい。特に好ましく用いられるのは、具体的にはシリコン、酸化ア

## 32

ルミニウム、酸化マグネシウム、 $\text{SrTiO}_3$ 等の金属酸化物単結晶である。この場合の結晶は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。最も好ましくは単結晶である。この場合、基板表面は単結晶の特定の面になっていることが好ましい。具体的には、例えば酸化チタンを形成する金属酸化物として選んだ場合には、酸化マグネシウム基板では(100)面、酸化亜鉛を形成する金属酸化物として選んだ場合には、シリコン基板では(111)面、酸化アルミニウム基板では(0001)面、 $\text{SrTiO}_3$ 基板では(001)面であることがより好ましい。この様な単結晶を基板として使用する場合は、結晶軸のゆらぎは、一般に5度以下に押さえることができる。

基板としてセラミック、シリコン、Fe、Ni等の金属、ガラス、プラスチック等の単結晶でない材料を選ぶ場合、一般に結晶軸のゆらぎは大きくなる傾向にある。本発明においてこれらの材料を基板として使用した場合、その結晶軸のゆらぎは、20度以下にあることが好ましい。又、15度以下であることがより好ましい。更に、10度以下であることが特に好ましい。なお、これらの材料からなる基板の場合、その表面を配向処理することによってその結晶軸のゆらぎを小さくすることができる。



本発明の機能性素子が、例えば、電気又は電子装置用電子放出素子や光学装置用レーザー発振素子等である場合、基板上に針状金属酸化物が、一定の間隔に配列された形で存在することが好ましい場合がある。一定の間隔に配列された針状金属酸化物を製造する方法としては、基板を、公知の微細加工方法、例えば炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、電子線あるいはX線リソグラフィ等でエッチングして基板に一定間隔の凸部分を作ること等によって可能となる。この理由は以下のとおりである。上述の如く、本発明の機能性素子を「大気圧開放型CVD」で製造する際、金属化合物を基板の表面に吹き付けて基板の表面に針状の金属酸化物を成長させるが、基板の凹部の部分よりも凸部からの成長が優先する。従って、予め基板上に一定間隔の配列された凸部分を作っておけば一定の間隔に配列された針状金属酸化物を製造することができる。本発明の機能性素子が、例えば、電子放出素子、レーザー発振素子等である場合は、このようにして得られた一定間隔に配列された針状金属酸化物を有することが好ましい。この際、一本の針状金属酸化物とそれを中心にした周辺の針状金属酸化物の距離のバラツキが $\pm 1 \mu\text{m}$ 以内であることが好ましい。又、 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 以内であることがより好ましい。 $\pm 0.25 \mu\text{m}$ 以内であることが更に好ましい。

本発明の機能性素子の好ましい製造方法を以下に説明する。

図1は、本発明の機能性素子を製造するための好ましい製造装置の一例の概略図である。

$N_2$ は液体窒素などを用いたトラップにより冷却・脱水し、流量  $1.2 \text{ dm}^3/\text{min}$  で矢印の方向に流す。槽内温度を  $115^\circ\text{C}$  に設定した金属化合物加熱槽で、金属化合物である  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  をヒーターにより加熱して気化させ、得られた金属化合物ガスを  $N_2$  とともに流して、ノズル、そしてスリットを経由して基板上に吹き付ける。加熱槽以降のラインはリボンヒーター（図示せず）で加熱する。基板として、 $(0001)$  面がスリットに向いた  $Al_2O_3$  単結晶板を用い、ヒーターにより  $550^\circ\text{C}$  に加熱しておく。基板上で気体状の  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  を基板上に吹き付けると、基板上に針状金属酸化物が成長する。

図1に示す設備を使用して、揮発性又は昇華性を有する金属化合物を気体にする際、本発明の様な特定の形状を有する針状金属酸化物を得るためには、気体状金属化合物と基板の温度条件を制御することが重要である。気体状金属化合物の温度は用いる金属化合物により異なるが、金属化合物が揮発又は昇華する温度、あるいはそれ以上に温度に加熱するのが好ましい。更に好ましくは  $30 \sim 600^\circ\text{C}$  であり、特に好ましくは  $50 \sim 300^\circ\text{C}$  である。

このようにして気体にした金属化合物をそのまま基板上に吹き付けても良いし、又、他の気体を媒体（キャリアーガス）

として用いて吹き付けて針状金属酸化物を形成してもよい。特に、他の気体を媒体として吹き付けて針状金属酸化物を形成する方法が好ましい。この場合、媒体となる気体（キャリアーガス）の流速の好ましい値は、金属化合物を気化させる温度や針状金属酸化物を形成する反応帯域の雰囲気とも関連するが、特に、反応帯域が室温で常圧雰囲気下では、1分間あたりの、流量を金属化合物加熱槽の体積で除した値で示される空間体積値が20／分以下が好ましく、更に好ましくは5／分以下である。

本発明の製造方法においては、基板上の金属化合物ガスの濃度によって針状金属酸化物の成長速度が決定されるので、この濃度の設定も本発明のような特殊な形状を有する針状金属酸化物をより容易に得るために重要な因子となる。基板上の金属化合物ガスの濃度は、基本的には、気化された金属化合物の基板上的過飽和度によって規定される。過飽和度は
$$\left[ \left\{ \left( \text{実際の蒸気圧} \right) - \left( \text{平衡蒸気圧} \right) \right\} / \text{平衡蒸気圧} \right] \times 100$$
で規定される。本発明における針状金属酸化物を製造する際の過飽和度は1％以上であることが好ましい。また、10％以上であることがより好ましく、更に20％以上であることが特に好ましい。

気化した金属化合物を吹き付ける際に好ましく用いられる媒体としての気体（キャリアーガス）は、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はない。具体例とし

て、窒素ガスやヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、有機弗素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物質等が挙げられる。これらのうちで、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。特に窒素ガスが経済性の面で最も好ましい。

気化した金属化合物を基板上に吹き付けて針状金属酸化物を基板上で形成する際には、金属化合物の吹き出し口と基板表面の距離は、どれだけの大きさの金属酸化物を形成するかによって異なる。この距離の好ましい値は、吹き出し口の形状によって異なるが、吹き出し口と金属酸化物表面の距離／開口部の長軸の長さの比で規定すると、0.01～1が好ましい。又、0.05～0.7がより好ましく、更に0.1～0.5が特に好ましい。一般に、この比が1を越えると、金属化合物ガスが針状金属酸化物に変換される効率が悪くなる傾向がある。

針状金属酸化物を形成するために金属化合物ガスを吹き付ける際の基板自身の温度は、金属化合物ガスの温度より高い温度で、かつ基板近傍及び表面で金属酸化物が形成され得る温度であれば特に限定はないが、この温度は形成された針状金属酸化物の形状に影響を与える場合がある。よって、この温度は0～800℃が好ましく、20～800℃がより好ましく、更に100～700℃が特に好ましい。

本発明の機能性素子を製造する際、金属化合物を揮発また

は昇華させて金属化合物ガスを得るための場所から、得られた金属化合物ガスを反応帯域に吹き出すためのノズルに至るまでの装置の系内に、金属化合物と反応する酸素、水等が存在すると、反応帯域中に放出する前に装置内で金属酸化物の形成が起こり、詰まり等が発生し、望みの形態を持った針状金属酸化物を得ることができないので好ましくない。但し、金属化合物が酸素、水等と反応速度が極めて遅い場合は、予め系内に酸素、水等を共存させてもよい。

気化させた金属化合物と基板が接触する反応帯域の雰囲気は、減圧下であってもよいし、常圧下あるいは加圧下であってもよい。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、例えば数日間の長期にわたって針状金属酸化物を成長させなければならない。これでは、工業的に実施する場合は、針状金属酸化物の成長速度が遅く、生産性に劣るので好ましくない。加圧下で実施する場合、金属酸化物の成長速度には問題ないが、加圧するための設備が必要となり好ましくない。一般には、0.001～20 atmで実施することが好ましく、0.1～10 atmで実施することがより好ましく、更に常圧で実施することが特に好ましい。

針状金属酸化物を形成するのに必要な反応時間については、特に限定はないが、本願に定めるアスペクト比を有する針状金属酸化物を得るためには十分な時間をかけるのが好ましい。また、反応時間は反応条件や原料の種類によっても異なり、

例えば金属化合物原料として亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合は、大気圧雰囲気下では5分程度から針状金属酸化物の成長が見られ、300分で100  $\mu\text{m}$ の長さまで成長する。しかし、金属化合物原料として亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合、反応時間は10分を越えることが好ましく、更に15分以上がより好ましい。その理由は、反応時間が長ければ長いほど、アスペクト比（断面の円換算径に対する長さの比）が大きくなり、表面積が大きくなるためである。また、金属酸化物原料としてテトライソプロポキシチタネートを用いた場合は、3分程度で4  $\mu\text{m}$ の針状金属酸化物（実質的には棒状）が得られる。

2種以上の金属を含む針状複合金属酸化物を形成する際には、金属化合物を混合して気化することもできるし、気化させた気体状の金属化合物を混合してもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

本発明の機能性素子においては、針状の金属酸化物が高密度で存在し、この各々の針状金属酸化物の間に空隙がある。特殊な構造を有する針状金属酸化物を含む本発明の機能性素子を電気、電子又は光学装置に使用する際、使用する形態等によっては使用時に変形が起こる可能性がある。すなわち、針状金属酸化物に物理的応力がかかることにより、多くの棒状体（針状体）がなぎ倒されたような状況になる可能性がある。これを防ぐために、例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、

エラストマー、シアノアクリレートのような瞬間接着剤等の有機物質、ガラス、セラミック等の無機物質、金属等を用いて針状金属酸化物を互いに保持することもできる。

針状金属酸化物を互いに保持する為に用いられる熱可塑性樹脂の例としては、低、中又は高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体（以下“SAN樹脂”と略記する）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（以下“ABS樹脂”と略記する）、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイト、スチレンーブタジエン共重合体及びその水素添加組成物等、及びこれらを2種類以上組み合わせたポリマーブレンド及び共重合体、例えば、ポリカーボネートとアクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン等を挙げることができる。

針状金属酸化物を互いに保持する為に用いられる熱硬化性樹脂の例としてはエポキシ樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイ

ミド、ポリ（p-ヒドロキシ安息香酸）、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などを挙げることができる。

針状金属酸化物を互いに保持する為に用いられるエラストマーの例として天然ゴムやブタジエンゴム、シリコーンゴム、ポリイソプレンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、イソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、塩酸ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、多硫化ゴム等の合成のゴム、等が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、石油樹脂、アルキド樹脂等も用いることができる。また、更に一般に瞬間接着剤として使用されているシアノアクリレート等も用いることができる。

上述の製造方法により得られる、特殊な構造の針状金属酸化物を有する本発明の機能性素子は、針状金属酸化物の表面積が極めて高く、使用する金属種によっては先端が尖った形状とすることが出来、又、使用する金属種によっては、角柱の形状とすることも出来る等の特徴を有し、また金属酸化物のもつ様々な機能を生かして様々な電気、電子又は光学装置に使用することが出来る。

次に、本発明の機能性素子を用いることのできる電気、電子又は光学装置について例を挙げて述べる。



## 4 1

電気又は電子装置としては、種々の金属酸化物の機能、即ち電子放出機能、磁性体機能、電磁波シールド機能、圧電体機能、強誘電体機能、導電体機能、抵抗あるいは絶縁機能、熱変換機能等を生かした装置に使用することができる。又、光学装置としては、透明機能、光透過・吸収・反射機能、熱透過・吸収・反射機能、光発振機能、光導波路機能、光触媒機能等を生かした装置に使用することができる。

本発明の機能性素子の具体例や、それを用いた装置の具体例を以下に説明する。

(1) 電子放出機能を生かした電子放出素子

本発明の機能性素子における針状金属酸化物として酸化亜鉛を選んだ場合、針状金属酸化物は先端が尖った形状を有する。一般的に、先端が尖った避雷針には、雷が集中的に落ちることが知られているが、それとは逆の理論として、導電物質で覆われた針状金属酸化物を含む機能性素子、あるいは導電性を持つ針状金属酸化物からなる機能性素子に電圧をかけると、針状金属酸化物の尖った先端から電子を放出し易くなることを本発明者らは知見した。すなわち、本発明者等は、針状金属酸化物が、針状でない金属酸化物、即ち、平板状の金属酸化物と比べて同一電圧で10倍以上の電子放出能力があることを確認している。本発明の機能性素子が電子放出素子である場合、例えば、先端の尖ったZnOを有する機能性素子の一部又は全体を導電物質で覆うあるいは針状金属酸化

## 4 2

物自体に導電性を持たせる（例えば、AlをドーブしたZnOからなる針状金属酸化物とする）ことによって、電子放出素子装置として使用することができる。この際に使用する、導電性物質は、固有抵抗率が $10\ \Omega/\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \Omega/\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この導電性物質としては、例えば、金属及び／または金属ペースト、ITO（ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ）等の導電性金属酸化物、導電性樹脂等が挙げられる。金属の種類に特に限定はないが、具体例としては、銅、ニッケル、クロム、鉄、金、銀、パラジウム、アルミニウム、亜鉛、錫、シリコン、チタン及びこれらの合金が挙げられる。

更に、機能性素子の針状金属酸化物の一部又は全体を導電物質で覆った上で、又は針状金属酸化物自体に導電性を持たせた上で、更に、針状金属酸化物の先端を一種以上の易導電性物質で覆うことにより、更に電子放出能力の高い電子放出素子装置を作成することが可能である。易導電性物質としては、水素（1族）、ホウ素（13族）、窒素（15族）、リン（15族）及び砒素（15族）を除く周期律表の1～15族の元素、その元素が金属である場合はその酸化物、及び炭素質材料等から選ぶことができる。特に、炭素質材料が好ましい。炭素質材料としては、具体的には黒鉛、グラファイト、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）、窒化炭素等を挙げることができる。これらの中でも、特にダイ

## 43

ヤモンド、ダイヤモンドライクカーボンは電子放出能力が高く、より好ましい。これらの導電性物質あるいは易導電性物質を形成させる方法としては、蒸着、スパッタリング、ディッピング、CVD、PVD (physical vapor deposition) 等種々の方法が利用できる。

本発明の機能性素子を電子放出素子として使用する電気・電子装置として、例えば、液晶ディスプレイの冷陰極管、フィールドエミッションディスプレイあるいはプラズマディスプレイ等の電子放出装置、テレビジョンの電子銃等が挙げられる。また、大面積で電子を放出できるという特性を生かして、平面蛍光灯にも利用できる。平面蛍光灯は、円管状である通常の蛍光灯と異なり、面で発光するタイプの蛍光灯である。現在バックライトとして利用されている液晶ディスプレイが、表示装置のサイドの冷陰極管及び導光板と組み合わせてはじめてバックライトとして利用できるのに対し、平面蛍光灯はそれ自体のみでバックライトとして利用できる。

本発明の機能性素子からなる電子放出素子は、上記の如く、同一電圧でも平板よりも電子を放出しやすい。従って、本発明の機能性素子を電気・電子装置として利用した場合、従来の電気・電子装置と同一の輝度を低電圧で得ることが可能である。従って、本発明の機能性素子を用いれば従来と同じ電圧で高輝度を実現する省エネタイプの電気・電子機器を製造することができる。

## (2) 強誘電体機能を生かしたコンデンサー素子

本発明の機能性素子の表面積は大きい。現在使用されているコンデンサーは、一般に積層セラミックコンデンサーと言われるものである。上述したように、コンデンサーの性能は静電容量で決定される。静電容量は、表面積に比例し、チタン酸バリウム等の強誘電体の厚みに反比例する。従来の積層セラミックコンデンサーは、薄い強誘電体を電極を介して約100層レベルの多層にして高静電容量としている。しかしながら、薄い強誘電体を多層とした材料を工業的に製造するには、高いコストとなる。本発明の機能性素子、例えば、チタン酸バリウム等の強誘電性の酸化物を針状金属酸化物とした機能性素子は、高容量コンデンサー素子として利用できる。又、酸化亜鉛等の絶縁性の酸化物を針状金属酸化物とし、その上にまず導電性物質の薄膜を形成し、更にチタン酸バリウム等の強誘電性の酸化物の薄膜層を形成させることによって高容量のコンデンサーを得ることが出来る。現状の積層セラミックコンデンサーにおけるチタン酸バリウム等の強誘電体の層厚みは、技術的に6  $\mu\text{m}$ 以下とすることが出来ないが、大気圧開放型CVD等では更に薄い針状金属酸化物を得ることが可能であることと、本発明の機能性素子の表面積が大きいことを考慮すると、本発明の機能性素子を用いたコンデンサーの静電容量は、理論上、現状の積層セラミックコンデンサーの30倍になる。この場合、更に導電性物質の薄膜を形

## 45

成させ、更にチタン酸バリウム等の強誘電性の酸化物の薄膜層を形成させる、即ち2層にすることにより、更に静電容量をアップすることができる。3層以上とすると更にアップすることができる。この様に本発明の機能性素子をコンデンサーとして使用する際に用いることのできる強誘電性の金属酸化物としては、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。これらは、本発明の針状金属酸化物を製造するための「大気圧開放型CVD」等に有効に利用することができるが、針状金属酸化物の形成方法に特に限定はない。また、導電性物質としては、例えば、金属、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ) 等の導電性金属酸化物等を使用することができる。金属の種類は特に限定はないが、具体例としては、銅、ニッケル、クロム、鉄、金、銀、パラジウム、アルミニウム、亜鉛、錫、シリコン、チタン及びこれらの合金が挙げられる。導電性膜を形成させる方法としては、蒸着、スパッタリング、ディッピング、CVD、PVD等種々の方法が利用できる。

機能性素子をコンデンサー素子とする電気・電子装置は、高静電容量となる為、携帯電話等の小型の電気・電子機器に利用できる。

### (3) 強誘導体機能を生かしたメモリー素子

本発明の機能性素子は強誘電体機能を有するため、この機

能を生かしたメモリー素子、即ち強誘電体メモリー素子としての開発が進められている。強誘電体メモリーは、不揮発性を有し、アクセス時間が速く、長寿命で、消費電力が低いと言う特徴を有している。この為近年では、強誘電体メモリーを利用した非接触 I C カード等として開発が進められている。強誘電体としては、一般に P Z T、即ち P b、Z r、T i の 3 元素を成分とする金属酸化物が使用されているが、現在使用されている強誘電体は、基板上に平面状に形成された強誘電性を示す金属酸化物からなる。その為、メモリー性は低く、使用用途に限定がある。

しかしながら、本発明の機能性素子を使用する場合、その針状金属酸化物の一本一本にメモリー機能を持たせることができるため、高記憶容量のメモリー素子とすることができる。具体的には、例えば、針状金属酸化物の一本一本の間の隙間を絶縁性材料で埋め、針状金属酸化物の一本一本毎又は複数本毎に埋め込まれた絶縁性材料をトランジスタ側の電極と接続させることにより、強誘電体コンデンサの多数の絶縁層部分の集合体と同様の構成を有するメモリーを作成することが可能となる。強誘電性を示す金属酸化物の例としては、例えば、上記 P Z T の他、B a、N a、N b の 3 元素を成分とする金属酸化物、S r、N b の 2 元素を成分とする金属酸化物等を挙げることができる。

本発明の機能性素子からなるメモリーを使用した電気・電

子装置は、高記憶容量を有するので、例えば、近年一般化しつつあるDVD (digital versatile disc) 等のディスク材料あるいはコンピュータの記憶素子等に利用できるなど、本発明の機能素子は非常に有用である。

#### (4) 抵抗機能を生かしたセンサー素子

本発明の機能性素子の表面積は大きい。この表面積が大きい特徴を生かしてセンサー素子に利用することができる。一般的にセンサーは、物理量を抵抗値に変換して検出する装置である。温度センサー、ガスセンサー、湿度センサー等があり、例えば、温度センサーとしては、酸化ニッケル、酸化コバルト、チタン酸バリウム等の金属酸化物が使用されている。又、ガスセンサーとしては、酸化錫、酸化鉄、酸化亜鉛等が使用されている。湿度センサーとしては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が使用されている。通常、金属酸化物をセンサーとして使用する場合、蒸着あるいはスパッタリングにより金属酸化物の薄膜を形成させる方法やバインダーを使用して金属酸化物をペースト化し、基板上に塗布する等の方法が用いられる。しかしながら、センサーの感度アップあるいは応答性の向上等が求められている。本発明の機能性素子は表面積が大きいが故に、高感度・高応答性のセンサーとすることが可能である。例えば、針状金属酸化物の先端と基板面に電極を設けることによりセンサーとなる。電

極は、導電性の材料であれば特に限定はない。

この様な機能性素子からなるセンサーを使用した電気・電子装置は、高感度・高応答性となる為、小型化したり、微妙な環境変化を感知可能である。従って、本発明の機能性素子は非常に有用である。

#### (5) 光発振機能を生かしたレーザー発振素子

近年、情報記憶媒体としてCD (compact disc) が普及しており、CDからの情報の読み取りは赤色レーザー発振素子が使用されている。情報の読み取りにより低波長のレーザー、例えば紫外光のレーザーを使用すると、より多くの情報をCDに載せること、即ち、CDのより高密度な記録が可能となる。この為、現在GaN (赤色レーザーの波長が650nmに対して410nm) のレーザー発振素子への利用が検討されつつある。GaNをレーザー発振素子として使用するために、レーザー発光部、レーザーを反射するミラー部及び電流注入電極の3構造を一体化した光学装置が考えられているが、この装置は形状が複雑であると同時に、各部位における組成が異なる為、長期間の使用による発熱で原子の熱相互拡散が起こり結果的に性能が低下してくるという問題点がある。しかし、本発明の機能性素子、例えばZnOからなる針状金属酸化物を発振素子として使用すると、GaNのレーザーよりも低波長(380nm)のレーザーを発振することが可能な



為、G a Nを読み取りに使用した場合よりも更に高密度記録が可能となる、それと同時に高速伝送も可能となる。又、本発明の機能性素子をレーザー発振素子とした光学装置はG a Nをレーザー発振素子として使用するよりも簡単な構造からなり、且つ原子の熱相互拡散による性能低下もない。針状金属酸化物として、Z n O以外にC o O、アナターゼ型T i O<sub>2</sub>、ルチル型T i O<sub>2</sub>、M n O、B a T i O<sub>3</sub>、C d O等の金属酸化物を使用した時に各々が発振する波長は、C o Oでは310 nm、アナターゼ型T i O<sub>2</sub>では388 nm、ルチル型T i O<sub>2</sub>では354 nm、M n Oでは459 nm、B a T i O<sub>3</sub>では459 nm、C d Oでは539 nmであり、いずれも低波長のレーザー発振素子として使用することができる。本発明の機能性素子からなるレーザー発振素子を光学装置に用いる際には、機能性素子と励起源を組み合わせる。励起源は、基板に電磁波、熱、電流等のエネルギーを与えることで機能性素子を構成する原子を励起させ、原子が脱励起して基底状態に戻る際に一定の波長を持った電磁波を放出させるものであり、この励起源の例としては、ランプや電流が挙げられる。

上述したように、固体物理、vol. 33、No. 1、p.59~64 (1998) には、基板上に形成したZ n Oナノ結晶を紫外光レーザー発振素子として用いることが報告されている。しかし、基板上に形成されたZ n Oナノ結晶は、高さが5 nmで円換

算径が100nm、即ち、アスペクト比（長さ／断面の円換算径）が0.05で、本発明の針状金属酸化物が0.1以上であるのに対して非常に小さい。本発明のようにアスペクト比が0.1以上の針状金属酸化物を含む機能性素子をレーザー発振素子として用いた場合、レーザーの発振が高出力となる。その理由は、以下のように考えられる。レーザー発振は、金属酸化物層の厚み方向（針状金属酸化物の長さ方向）に対して垂直に起こる。その為、金属酸化物層の厚さが厚いほど出力が大きくなることになる。よって、中心軸の揃った針状金属酸化物が長ければ長いほど、即ち、断面の円換算径に対する長さの比（長さ／断面の円換算径）が大きいほど、結果として層が厚いものとなり、高出力にすることができる。

また、本発明の機能性素子においては、基板上に一定の大きさの針状金属酸化物が数多く存在するが故に高出力のレーザー発振素子となる。

本発明の機能性素子からなるレーザー発振素子を使用した光学装置は、従来より低波長のレーザーを発振させることが可能となる。よって、高感度情報の高密度化あるいは高速伝送が可能となるので、本発明の機能性素子は非常に有用である。

#### （6）光導波路機能を生かした光スイッチ素子

高度情報化社会の進展に伴い、情報通信方式の高度化や大

容量化に対する要求は極めて高い。現在、一般家庭と電話局を結ぶ回線は殆ど電子通信（金属ワイヤーアナログ伝送方式）であり、大容量の情報通信は困難である。従って、この一般家庭と電話局を結ぶ回線は、将来は光ファイバー通信に置き換わってゆくと予想される。しかしながらこれを達成するには、電子通信で電子の移動をオン・オフする機能と同じ機能が光ファイバー通信にも必要となる。即ち、光スイッチの開発が必要である。しかし、ただ単に光スイッチ機能を達成しただけでは実用領域には至らない。光スイッチ機能と同時に数多くの各家庭からの情報をオン・オフする為の高集積化技術が必要となるが、これに対応できる光スイッチは、現時点では開発されていない。本発明の機能性素子は光スイッチ機能を持ち、高集積化も可能な光スイッチ素子となる。本発明の機能性素子を光スイッチ素子として用いた光学装置は、例えば、高密度に存在する針状金属酸化物の一本一本に光スイッチ機能を持たせることによって高集積化を計るものである。光スイッチ機能は、本発明の機能素子における一本一本の針状金属酸化物に2つの電極をセットし、その電極間に電圧を印可し位相をずらすことにより達成することができる。このような高集積化光スイッチは、基板上に数多くの針状金属酸化物が存在するという本発明の機能性素子の特徴を生かすことによって容易に達成できる。この際に本発明の機能性素子に用いられる金属酸化物の種類には特に限定はない。

本発明の機能性素子からなる光スイッチを用いる光学装置は、光通信分野において高集積化された光スイッチとして使用できるので、今後の高度情報化社会の進展に伴う情報通信方式の高度化及び大容量化に対応することが可能となる。

本発明の機能性素子を用いることのできる電気・電子装置及び光学装置の代表例を上記したが、この他の用途として、絶縁体、導電体、固体電解質、蛍光表示管、EL素子、アクチュエーター、圧電体、サーミスター、バリスタ、超伝導体、熱電放出素子、電磁波シールド材等の電気・電子装置あるいは光誘電体、光センサー、太陽電池、光波長変換素子、光吸収フィルター等の光学装置等も挙げることができる。本発明の機能性素子は、その特徴である、例えば、先端が尖っている針状金属酸化物が基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列し、そして、その表面積が大きいという特徴を生かして、上記装置以外のいろいろな装置にも用いることができる。例えば、針状金属酸化物の太さ（円換算径）を $0.1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下とした機能性素子を熱電放出素子とすれば冷凍庫等に使用できる。又、近年、湿式型の太陽電池として酸化チタン（光増感剤と併用）の利用が検討されているが、酸化チタンの針状金属酸化物を含む本発明の機能性素子は表面積が大きいので、光の照射面積が大きくなり、光を電気に変換する効率を高めることが可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において求めた針状金属酸化物の結晶軸（中心軸）のゆらぎは、基板の表面に対して直角な方向に対するかたむきの角度で示している。

#### 実施例 1

図 1 に略図を示した装置を用いて機能性素子を製造した。金属化合物加熱槽に亜鉛アセチルアセトネート [ $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ] を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱し、内温  $115^\circ\text{C}$  の条件で亜鉛アセチルアセトネートを気化した。一方、吹き出しスリットの真下に位置するヒーターの上に基板となる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶板 ( $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ ) を (0001) 面がスリットに向くようにセットし、 $550^\circ\text{C}$  に加熱した。金属化合物加熱槽に  $1.2\text{dm}^3/\text{分}$  の流量で乾燥窒素ガスを導入し、加熱槽内の気化した亜鉛アセチルアセトネートを窒素ガスに同伴させて、大気圧雰囲気中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶板の表面に吹き付けた。吹き付け開始から 300 分後、基板とその上に成長した針状金属酸化物 ( $\text{ZnO}$ ) からなる機能性素子を装置から取り外した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金（導電性

物質)を厚さ $0.1\mu\text{m}$ に蒸着し、その後、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略記する)による観察を行った。

機能性素子の立体的な形状を明らかにするために、SEM観察を構造体の斜め上の角度から行った。得られたSEM画像を図2(a)及び図2(b)に示す。この針状ZnOの断面の円換算径の加重平均値は $1.2\mu\text{m}$ 、長さの加重平均値は $100\mu\text{m}$ 、密度は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ を有する単位面積当たり500個、結晶軸のゆらぎは $0.9$ 度であった。

## 実施例 2

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶板の温度を $600^\circ\text{C}$ とし、乾燥窒素ガスの流量を $2\text{dm}^3/\text{分}$ にした以外は実施例1と同様に機能性素子を製造した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金(導電性物質)を厚さ $0.1\mu\text{m}$ に蒸着し、その後、SEMによる観察を行った。

得られたSEM画像を図3に示す。SEM観察の結果、この針状ZnOの断面の円換算径の加重平均値は $3.6\mu\text{m}$ 、長さの加重平均値は $80\mu\text{m}$ 、密度は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ を有する単位面積当たり300個、結晶軸のゆらぎは $0.8$ 度であった。

## 実施例 3

実施例 1 と同じ装置を用いて機能性素子を製造した。金属化合物加熱槽にテトライソプロキシチタネート [ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ] を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱し、内温  $130^\circ\text{C}$  の条件でテトライソプロキシチタネートを気化した。一方、吹き出しスリットの真下に位置するヒーターの上に基板となる  $\text{MgO}$  単結晶板 ( $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ ) を ( $100^\circ$ ) 面がスリットに向くようにセットし、 $450^\circ\text{C}$  に加熱した。金属化合物加熱槽に  $1.5\text{dm}^3/\text{分}$  の流量で乾燥窒素ガスを導入し、加熱槽内の気化したテトライソプロキシチタネートを窒素ガスに同伴させて、大気圧雰囲気中で  $\text{MgO}$  単結晶板の表面に吹き付けた。吹き付け開始から 30 秒後、基板とその上に成長した針状金属酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) からなる機能性素子を装置から取り外した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金 (導電性物質) を厚さ  $0.1\mu\text{m}$  に蒸着し、その後、SEM による観察を行った。

得られた SEM 画像を図 4 に示す。SEM 観察の結果、針状  $\text{TiO}_2$  の断面の平均円換算径の加重平均値は  $0.8\mu\text{m}$ 、長さの加重平均値は  $5\mu\text{m}$ 、密度は  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  を有する単位面積当たり 2500 個、結晶軸のゆらぎは  $2.1^\circ$  であった。

## 56

MgO単結晶板の温度を550℃とした以外は実施例3と同様に機能性素子を製造した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金（導電性物質）を厚さ0.1μmに蒸着し、SEMによる観察を行った。

機能性素子の立体的な形状を明らかにするために、SEM観察を構造体の斜め上の角度から行った。得られたSEM画像を図5に示す。SEM観察の結果、この針状TiO<sub>2</sub>の断面の円換算径の加重平均値は0.8μm、長さの加重平均値は3μm、密度は10μm×10μmを有する単位面積当たり3200個、結晶軸のゆらぎは1.0度であった。

## 実施例5

実施例1と同じ装置を用いて機能性素子を製造した。金属化合物加熱槽に亜鉛アセチルアセトネート[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱し、内温115℃の条件で亜鉛アセチルアセトネートを気化した。一方、吹き出しスリットの真下に位置するヒーターの上に基板となるシリコン板(10mm×5mm)を(111)面がスリットに向くようにセットし、550℃に加熱した。金属化合物加熱槽に1.2dm<sup>3</sup>/分の流量で乾燥窒素ガスを導入し、加熱槽内の気化した亜鉛アセチルアセトネートを窒素ガスに同伴させて、大気圧雰囲気中でシリコン板の表面に吹き付けた。



吹き付け開始から300分後、基板とその上に成長した針状金属酸化物 ( $ZnO$ ) からなる機能性素子を装置から取り外した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金 (導電性物質) を厚さ  $0.1\ \mu m$  に蒸着し、その後、SEMによる観察を行った。

機能性素子の立体的な形状を明らかにするために、SEM観察を構造体の斜め上の角度から行った。得られたSEM画像を図6に示す。SEM観察の結果、この針状  $ZnO$  の断面の円換算径の加重平均値は  $2.8\ \mu m$ 、長さの加重平均値は  $70\ \mu m$ 、密度は  $10\ \mu m \times 10\ \mu m$  を有する単位面積当たり470個、結晶軸のゆらぎは3.9度であった。

#### 実施例6

実施例1と同じ装置を用いて機能性素子を製造した。金属化合物加熱槽に亜鉛アセチルアセトネート [ $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ] を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱し、内温  $115^\circ C$  の条件で亜鉛アセチルアセトネートを気化した。一方、吹き出しスリットの真下に位置するヒーターの上に基板となる  $Al_2O_3$  単結晶板 ( $10\ mm \times 5\ mm$ ) を (0001) 面がスリットに向くようにセットし、 $550^\circ C$  に加熱した。金属化合物加熱槽に  $1.2\ dm^3/分$  の流量で乾燥窒素ガスを導入し、加熱槽内の気化した亜鉛アセチルアセトネートを窒素

ガスに同伴させて、大気圧雰囲気中で $Al_2O_3$ 単結晶板の表面に吹き付けた。吹き付け開始から15分後、基板とその上に成長した針状金属酸化物( $ZnO$ )からなる機能性素子を装置から取り外した。

得られた機能性素子に、スパッタリングにより金(導電性物質)を厚さ $0.1\mu m$ に蒸着し、その後、SEMによる観察を行った。

機能性素子の立体的な形状を明らかにするために、SEM観察を構造体の斜め上の角度から行った。得られたSEM画像を図7に示す。SEM観察の結果、この針状 $ZnO$ の断面の円換算径の加重平均値は $0.25\mu m$ 、長さの加重平均値は $0.5\mu m$ 、密度は $10\mu m \times 10\mu m$ を有する単位面積当たり2000個であった。

#### 実施例7及び比較例

実施例6と同様に機能性素子を製造し、得られた機能性素子を電子放出素子として用いた回路(図8)を作成した。

$Al_2O_3$ 基板(1)と針状 $ZnO$ (2)からなる機能性素子( $10mm \times 5mm$ )を $15mm$ 角のシリコン(Si)板(6)の上に固定し、これを日本国、日電アネルバ(株)製SPF-332スパッタリング装置に入れて、Ar雰囲気、気圧 $0.1torr$ の条件で1時間ニッケルスパッタリングを行った。ニッケルスパッタリングにより、 $8\mu m$ のニッケ

ル層（３）を機能性素子とシリコン板（６）の表面に形成した。得られたニッケル層を形成した機能性素子を電子放出素子として用いた。

機能性素子に形成したニッケル層（３）と銅板（８）が導電ペースト（７）を介して繋るように、電子放出素子、シリコン板（６）、導電ペースト（７）と銅板（８）を組み立てた。銅板（８）に外部電極を取り付け、この外部電極をアースに繋いだ。一方、２ｍｍ角の正方形の部分を残した以外は絶縁フィルム（５）で被覆した銅板（４）を用意し、この銅板に外部電極を取り付け、更に外部電極を陽極につないだ。絶縁フィルム（５）で被覆した銅板（４）とニッケル層（３）を形成した機能性素子とを、絶縁フィルム（５）で被覆されていない銅板（４）の部分とニッケル層（３）との間の距離が０．５ｍｍとなるように別のシリコン（Ｓｉ）板（６）を介して固定し、その断面が図８となる回路装置を作成した。

比較例としては、ニッケル層を形成した機能性素子のかわりに１０ｍｍ×５ｍｍ×０．５ｍｍのニッケル平板を用い、上記と同様にして回路装置を作成した。

作成した回路を真空チャンバーに入れ、チャンバー内の雰囲気をつを $6 \times 10^{-6}$  torrにした。陽極に電流電圧計を、アースに高圧電源をそれぞれ取り付け、放出電流を測定した。

本発明の機能性素子を電子放出素子として用いた場合、回路装置の陽極－アース間の電位差が５ｋＶの時の放出電流は

60

5  $\mu$  A だった。一方、比較例として機能性素子を使用せず、  
ニッケル平板を用いた回路装置の陽極－アース間の電位差が  
5 k V の時の放出電流は、0.4  $\mu$  A だった。

### 産業上の利用可能性

本発明の電気、電子又は光学装置用機能性素子は、基板上にある金属酸化物の表面積が非常に大きいにもかかわらず厚みを小さくすることができるという優れた特徴を有する。また、このような特徴を有する機能性素子は、例えば低電圧で電子を放出できる省エネ型の電子放出素子や高容量のコンデンサー素子、高密度メモリー素子、高感度センサー素子等の電気又は電子装置用素子や、レーザー発振素子、特に紫外光等低波長のレーザー発振素子、高集積光スイッチ素子等の光学装置用素子等へ有利に応用することができる。また、本発明の方法によると、大きな設備投資を要することなく、本発明の電気、電子又は光学装置を効果的且つ効率的に製造することができる。本発明の方法においては、例えば、反応帯域を大気圧下の空気雰囲気にして実施することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 電気、電子又は光学装置用機能性素子であって、

基板と、その上側表面に延びる複数の針状金属酸化物とを包含し、該針状金属酸化物は基板の上側表面から上方に向かって延び、かつその各中心軸が互いに実質的に平行に配列しており、該針状金属酸化物は $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$ の加重平均円換算径を有し、該加重平均円換算径は該針状金属酸化物の断面の面積と等しい面積を有する円の加重平均径として定義され、該断面は該針状金属酸化物の長さの $1/2$ に位置する中央部分において該針状金属酸化物の中心軸に対して直角な面に沿って得た断面であり、

該針状金属酸化物は $0.1$ 以上の加重平均アスペクト比を有し、加重平均アスペクト比は、該針状金属酸化物の上記加重平均円換算径に対する加重平均長さの比として定義され、

該針状金属酸化物は該基板の上側表面の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ を有する単位面積当たり $0.01 \sim 10,000$ 個の密度で存在する、ことを特徴とする機能性素子。

2. 該針状金属酸化物が、有機物質、無機物質及び金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を用いて互いに保持されている、請求項1に記載の機能性素子。

3. 電気又は電子装置用電子放出素子である、請求項1に記載の機能性素子。

4. 電気又は電子装置用コンデンサー素子である、請求項1に記載の機能性素子。

5. 電気又は電子装置用メモリー素子である、請求項1に記載の機能性素子。

6. 電気又は電子装置用センサー素子である、請求項1に記載の機能性素子。

7. 光学装置用レーザー発振素子である、請求項1に記載の機能性素子。

8. 光学装置用光スイッチ素子である、請求項1に記載の機能性素子。

9. 電気、電子又は光学装置用機能性素子を製造する方法であって、

(a) 揮発性又は昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して該金属化合物に対応する金属酸化物を形成することが可能な金

## 6 4

属化合物を気化させて、金属化合物ガスを得、

(b) 得られた金属化合物ガスを、該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれ且つ該金属化合物ガスの温度よりも高い温度に加熱された基板、の表面に吹き付けて、該酸化物形成物質の存在下に該基板の表面を該金属化合物ガスに接触させ、その際に上記接触を、該基板の表面に複数の針状金属酸化物を成長させそして請求項 1 に記載の機能性素子を形成するのに十分な時間おこなう、ことを特徴とする方法。

10. 工程 (b) において、該金属化合物ガスをキャリアーガスとともに吹き付ける、請求項 9 に記載の方法。

11. 該反応帯域が大気圧下の空気を含有する、請求項 9 に記載の方法。

12. 該金属化合物の金属分が、水素、ホウ素、炭素、窒素、リン及び砒素を除いた、周期律表の 1 ~ 15 族の元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素からなる、請求項 9 に記載の方法。

13. 該金属化合物の金属分が、亜鉛、ケイ素、アルミニウム、錫、チタン、ジルコニウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素からなる、請求項 9 に記載の方法。



1/6

FIG. 1

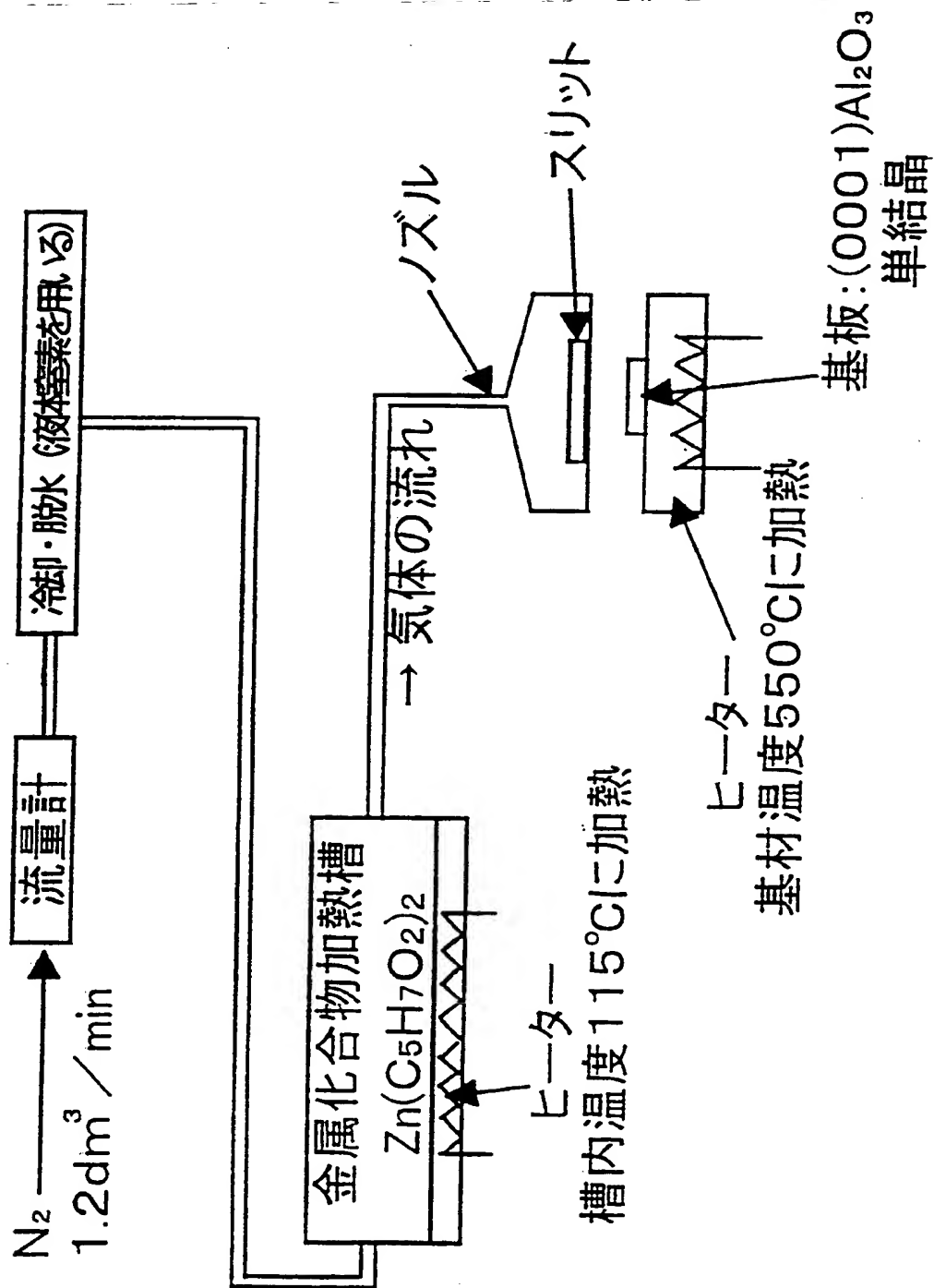
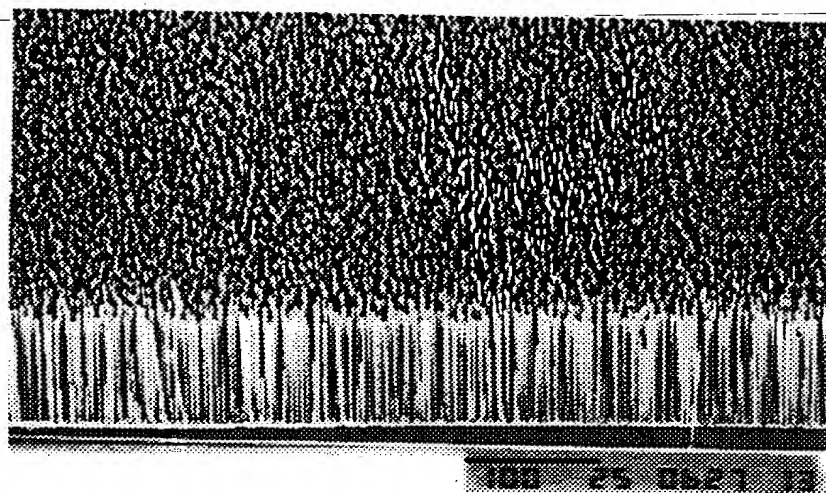


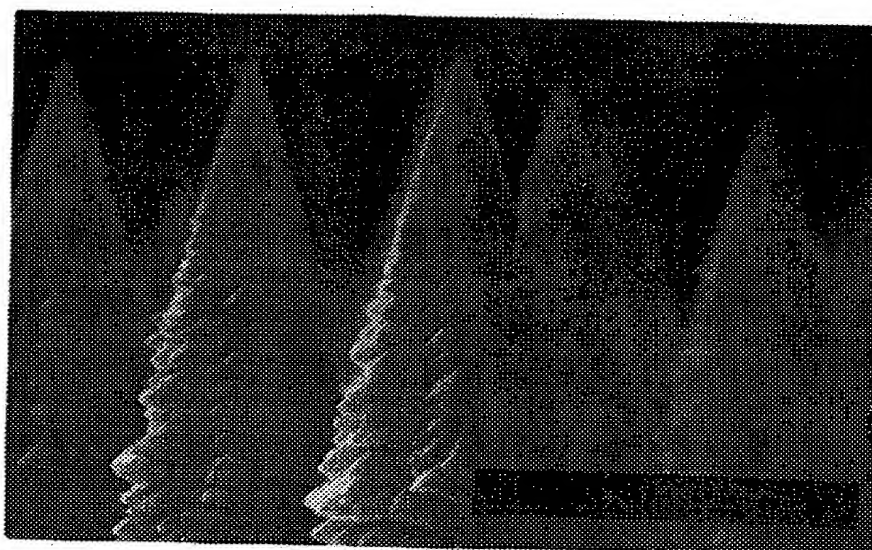


FIG. 2 (a)



100 μm

FIG. 2 (b)

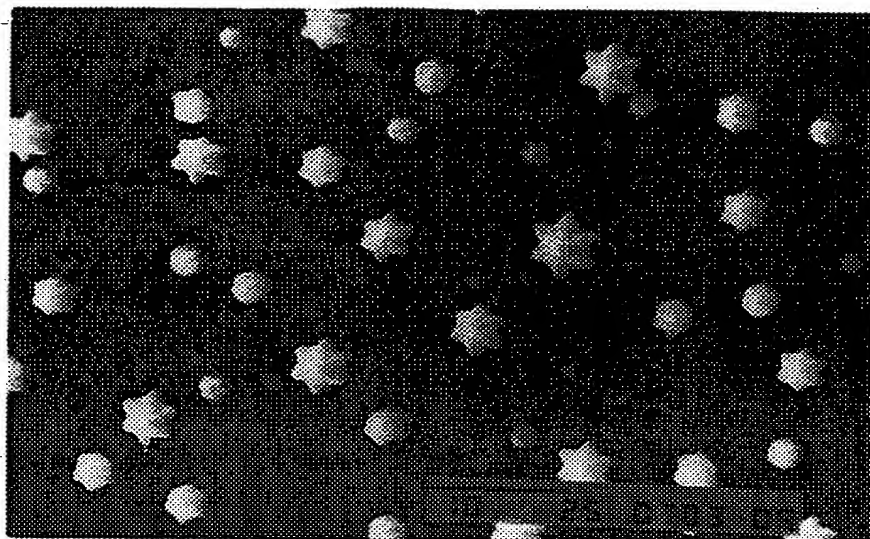


1 μm



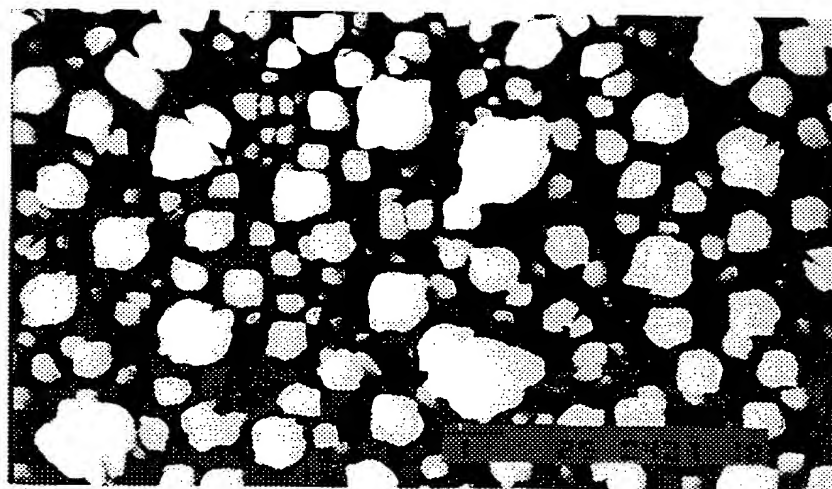
3/6

F I G. 3



— 10  $\mu$ m

F I G. 4



— 1  $\mu$ m



FIG. 5



— 1  $\mu$  m

FIG. 6



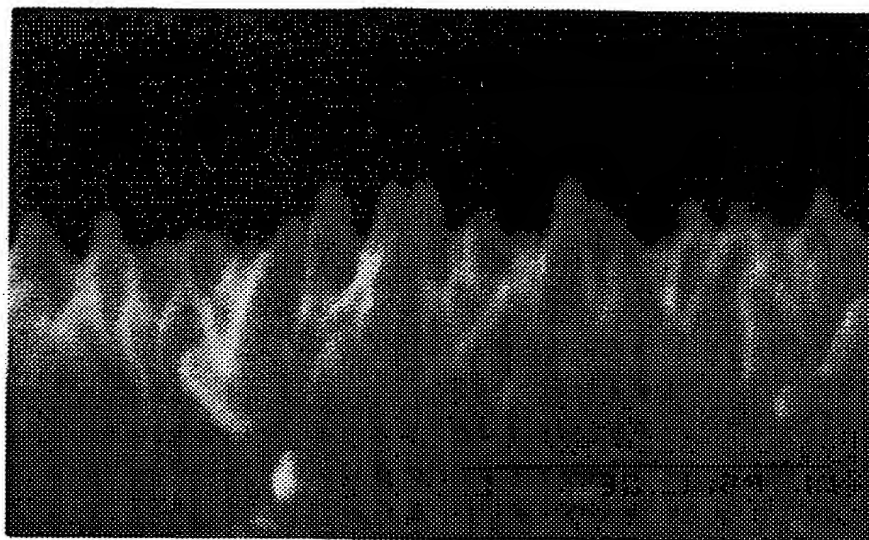
— 100  $\mu$  m





5/6

FIG. 7

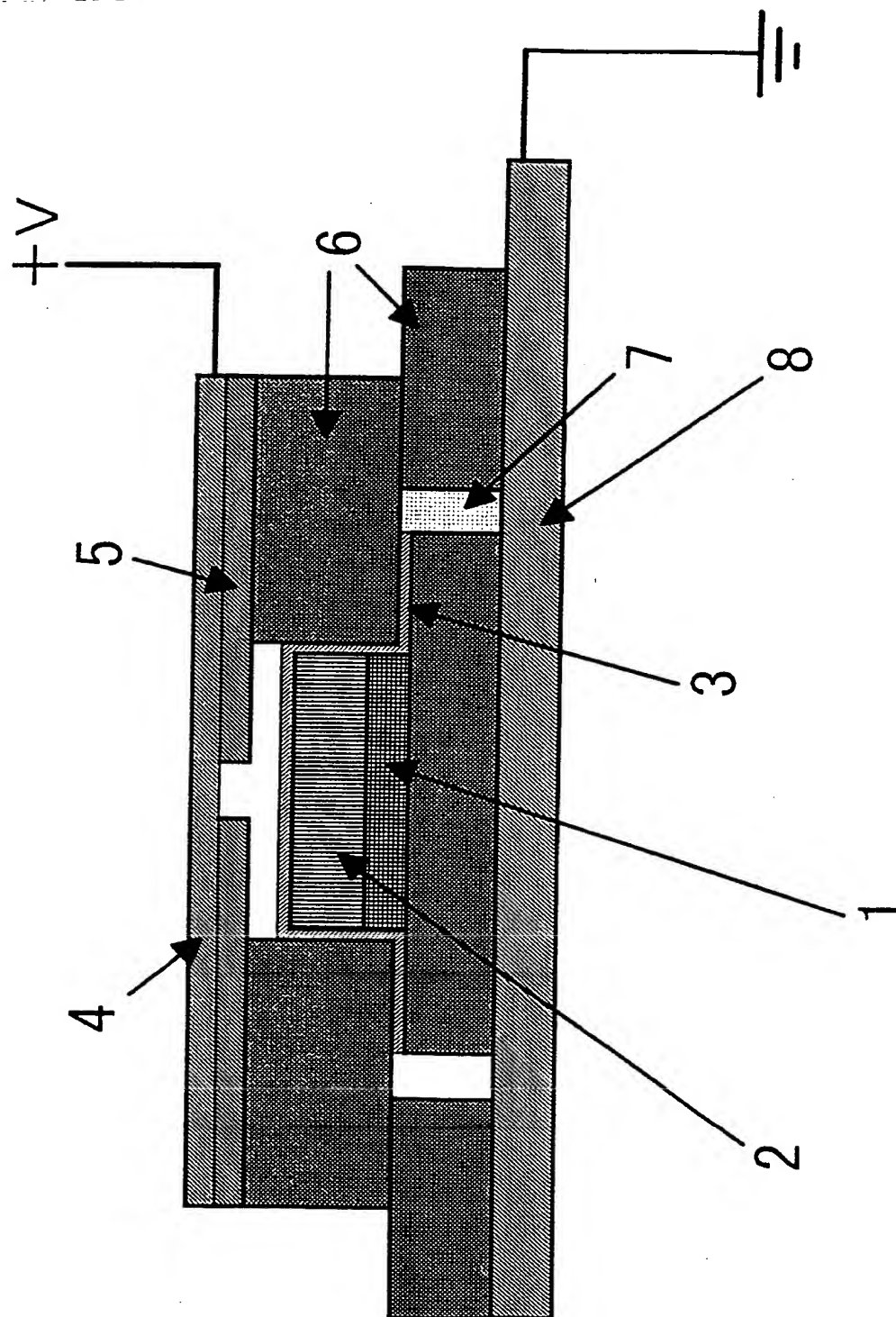


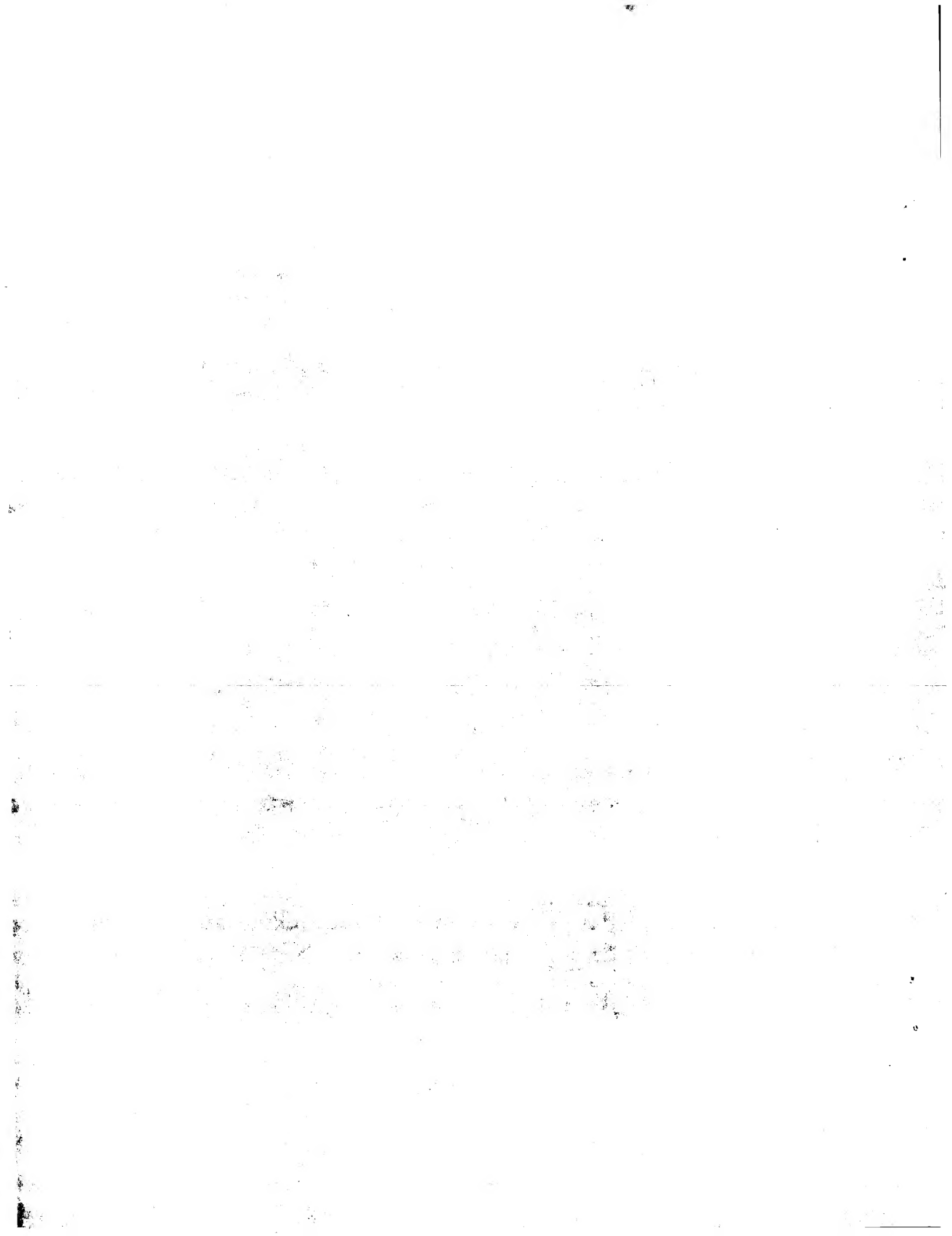
1 μm



6/6

FIG. 8





Statement concerning non-perjudicial disclosure or exception to lack of novelty:

**開示の日**

**1998年3月29日**

**開示の種類**

**社団法人 日本セラミックス協会**

**1998年年会講演予稿集**

**Proceedings of Annual Meeting of The Ceramic  
Society of Japan, 1998**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01477

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C30B29/62, H01L27/04, H01L27/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C30B29/62, H01L27/04, H01L27/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-225382, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 8 September, 1989 (08. 09. 89) (Family: none)	1-13
A	JP, 2-237070, A (Olympus Optical Co., Ltd.), 19 September, 1990 (19. 09. 90) (Family: none)	1-13
A	JP, 5-306200, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19. 11. 93) (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 18 June, 1999 (18. 06. 99)

Date of mailing of the international search report  
 29 June, 1999 (29. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01477

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° C30B29/62, H01L27/04, H01L27/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° C30B29/62, H01L27/04, H01L27/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-225382, A (松下電器産業株式会社), 8. 9月. 1989 (08. 09. 89) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 2-237070, A (オリンパス光学工業株式会社), 19. 9月. 1990 (19. 09. 90) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-306200, A (松下電器産業株式会社), 19. 11月. 1993 (19. 11. 93) (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 99

国際調査報告の発送日

29.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 棲 毅

4 G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

